

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-176841

(43) 公開日 平成8年(1996)7月9日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F 1

C23C 22/00
22/07
22/10
22/34

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全9頁)

(21) 出願番号

特願平6-320545

(22) 出願日

平成6年(1994)12月22日

(71) 出願人 000229597

日本パーカライジング株式会社

東京都中央区日本橋1丁目15番1号

(72) 発明者 飯野 恭朗

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

(72) 発明者 清水 秋雄

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

(72) 発明者 池田 俊宏

東京都中央区日本橋1-15-1 日本パーカライジング株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】スラッジ抑制性に優れたアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物および表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 A1含有金属材料表面に、優れた耐食性および塗膜密着性を示す化成皮膜を形成し、スラッジの発生のない表面処理組成物および表面処理方法の提供。

【構成】 Zr化合物、リン酸化合物、酸化剤、およびフッ化水素発生源化合物(水溶液中で0.0001~0.2g/リットルのHFを発生する量)を含み、pH=1.5~4.0の水系表面処理液を、A1含有金属材料表面に、0.5~60秒間の接触させ、水洗、乾燥して化成皮膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム含有金属材料の表面に化成皮膜を形成する水系表面処理液であつて、

下記成分：

- (A) りん酸化合物、
- (B) ジルコニウム化合物、
- (C) 酸化剤、および
- (D) 水溶液においてフッ化水素を、0.0001～0.2g／リットルの濃度で発生する量のフッ化水素供給源化合物

を含有し、かつ1.5～4.0のpHを有することを特徴とする、スラッジ抑制性に優れたアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物。

【請求項2】 前記フッ化水素供給源化合物がフッ化水素酸、およびフッ化アンモニウムから選ばれる請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項3】 前記酸化剤が、過酸化水素、亜硝酸、オルガノパーオキサイド、およびこれらの塩から選ばれた少なくとも1種からなる、請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項4】 前記ジルコニウム化合物が、ジルコニウムに換算して0.005～0.5g／リットルの濃度で含まれている、請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項5】 前記りん酸化合物が、PO₄³⁻イオンに換算して0.005～0.4g／リットルの濃度で含まれている、請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項6】 前記酸化剤が、0.01～5.0g／リットルの濃度で含まれている、請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいづれか1項に記載の表面処理組成物を含有する処理液を、アルミニウム含有金属材料の表面に、0.5～60秒間接触させて化成皮膜を形成し、その後、当該表面を水洗し、乾燥することを特徴とする、スラッジ抑制性に優れたアルミニウム含有金属表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルミニウム含有金属材料を塗装する前に、該表面に優れた耐食性と塗膜密着性を付与する化成皮膜を形成する表面処理組成物および表面処理方法に関するものである。この組成物の水溶液は溶出したアルミニウムを含有しても、沈殿固形物を生成しにくい透明な溶液である。本発明が特に効果的に適用される分野はアルミニウムDI缶の表面処理である。アルミニウム合金板を絞りしごき加工 (Drawing & Ironing)することにより形成されるアルミニウムDI缶に対し、その塗装・印刷前に、本発明の表面処理液による表面処理を施すことにより、スラッジが装置に固着することを抑制し、それとともにその表面にすぐれた耐食性および塗膜密着性を付与することができる。

【0002】

【従来の技術】 アルミニウムDI缶のボトム外面は塗装されずに高温殺菌される。この際に当該部分の耐食性が低いとアルミニウムが酸化して黒く変色し外観が悪くなる。この現象は一般に黒変と言われている。このため表面処理により形成される化成皮膜自身(未塗装)に高い耐食性が要求されている。

【0003】 現在、アルミニウムDI缶の表面処理には、6価のクロムを含有するりん酸クロメート処理液、又はジルコニウム系のノンクロメート処理液が主に使用されている。ノンクロメートタイプの表面処理液の代表的なものとしては、特公昭56-33468号に開示の表面処理液が挙げられる。この表面処理液は、ジルコニウム、チタン、あるいはこれらの混合物と、ホスフエートとおよびフッ化物とを含有し、且つpHが1.5～4.0の酸性の水性コーティング溶液である。

【0004】 この酸性ノンクロメート処理液は、有効フッ化物を含有し沈殿傾向を有する固形物生成成分を含有しないことを特徴としているが、現実には次の述べる大きな欠点を有するものである。すなわち、このノンクロメートタイプ処理液は、有毒物質である6価クロムを含有しないという利点から、現在アルミニウムDI缶用の表面処理剤として広く利用されているが、通常、製缶ラインで従来の表面処理液を使用する場合、アルミニウムDI缶にスプレーしている時間は15～30秒程度であり、この様な短い時間でアルミニウムDI缶の様な形状物にスプレー処理を施した場合、各部位で液の流速および処理面と処理液との接觸状態に差異が生じるため、生成する皮膜が不均一となり耐食性能上の安定性にかける

30 という問題がある。

【0005】 逆に耐食性能を安定化させるために、缶のボトム外面部に化成皮膜を多く生成させようとすると、塗装後に加工を受けるフランジ部あるいは、ネッキング部の化成皮膜量が過度に多くなってしまい、塗装後に塗膜剥離という問題を引き起こす。特に表面処理液が老化して、溶液中に溶出蓄積したアルミニウムの濃度が高くなつた場合、上記の各部位における皮膜量のバラツキにより顕著となる。

【0006】 このため、工業的に上記従来の表面処理液を適用する場合には、上記の欠点をカバーするために、本来一定に管理しなければならない有効フッ素濃度を実際には目標から外れた低めの条件で使用しなければならないという重大な欠点があつた。

【0007】 このため、沈殿傾向の高い固形物生成成分を含有しないことを特徴としている上記表面処理液も、実際にはアルミニウムイオンが溶出混入した場合、沈殿が発生し装置汚染やノズル詰まりなどの問題を引き起こしているのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来技術の有

する、上記問題点を解決するためのものである。すなわち、本発明は、アルミニウム含有金属材料表面上に優れた耐食性と塗膜密着性を有する化成皮膜を形成するだけでなく、この化成皮膜の均一性、およびスラッジ抑制性、ひいては操業安定性にも優れたアルミニウム含有金属材料用表面処理液および該溶液を用いた表面処理方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らは、従来技術の前記問題点を解決するための手段について、鋭意検討した。その結果、りん酸化合物と、ジルコニウム化合物とを含有し、1.5～4.0のpHを有する表面処理液に、酸化剤を添加し、さらに所定値の〔HF〕濃度を付与するフッ化水素供給源化合物を含有させることにより、透明な処理液外観を維持し得ること、および該処理液をアルミニウム含有金属材料表面に0.5～6.0秒間、接触させて化成皮膜を形成することにより、当該表面に優れた耐食性および塗膜密着性を付与し得ること、および、化成皮膜の均一性がすぐれており、スラッジの抑制性にも優れていることを新たに見出し、これに基づいて本発明を完成させた。

【0010】本発明に係るスラッジ抑制性に優れたアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物は、アルミニウム含有金属材料の表面に化成皮膜を形成する水系表面処理液であって、

下記成分：

(A) りん酸化合物、(B) ジルコニウム化合物、
(C) 酸化剤、および(D) 水溶液においてフッ化水素を、0.0001～0.2g/リットルの濃度で発生する量のフッ化水素供給源化合物を含有し、かつ1.5～4.0のpHを有することを特徴とするものである。

【0011】本発明の表面処理組成物において、前記フッ化水素供給源化合物がフッ化水素酸、およびフッ化アンモニウムから選ばれることが好ましい。

【0012】本発明の表面処理組成物において、前記酸化剤が、過酸化水素、亜硝酸、オルガノパーオキサイド、およびこれらの塩から選ばれた少なくとも1種からなることが好ましい。

【0013】本発明の表面処理組成物において、前記ジルコニウム化合物が、ジルコニウムに換算して0.005～0.5g/リットルの濃度で含まれていることが好ましい。

【0014】本発明の表面処理組成物において、前記りん酸化合物が、PO₄³⁻イオンに換算して0.005～0.4g/リットルの濃度で含まれていることが好ましい。

【0015】本発明の表面処理組成物において、前記酸化剤が、0.01～5.0g/リットルの濃度で含まれていることが好ましい。

【0016】本発明に係るスラッジ抑制性に優れたアル

ミニウム含有金属表面処理方法は、前記いづれかの表面処理組成物を含有する処理液を、アルミニウム含有金属材料の表面に0.5～6.0秒間接触させて化成皮膜を形成し、その後、当該表面を水洗し、乾燥することを特徴とするものである。

【0017】

【作用】すなわち、アルミニウムDI缶の様な形状物に、従来の反応速度の比較的遅い表面処理剤をスプレー処理した場合、各部位で液の流速および処理面と処理液との接触状態に差異が生じるため、生成する化成皮膜は不均一となり性能上の安定性が低下するという問題を生ずる。特に表面処理液が老化して、溶液中のアルミニウムイオン濃度が高くなった場合、ジルコニウムのフルオロ錯体からフッ素が消費されるため、ジルコニウムを溶液中に安定に溶解させておくために、即ち処理液を透明に維持しようとするためには、さらにフッ素供給源を補給することが必要となる。このため、缶の各部位における皮膜量のバラツキは一層顕著となる。

【0018】この様な形状物の各部位における反応速度の差による皮膜量のバラツキをなくし、品質を安定化するために、ジルコニウムとりん酸と酸化剤の他に〔HF〕を含有させることにより、化成皮膜の形成反応速度を向上させ、かつ化成皮膜の均一性を向上させ得ることを本発明者らは見い出した。

【0019】さらに、処理液が老化してアルミニウムイオン濃度が高くなった場合にも、処理液中に含まれるジルコニウムの沈殿を抑制するために、〔HF〕濃度を0.0001～0.2g/リットルの水準に管理し、それによってスラッジ抑制性が向上することが見い出されたのである。

【0020】ジルコニウム含有処理液による処理は、金属材料と処理液との界面におけるpHの上昇を利用して皮膜を形成するものである。一方、化成処理液中に含有されるフッ化水素酸並びにアルミニウムのフルオロ錯体は、処理液のpH値によってその化合物構造が変化することが知られている。アルミニウムとフッ素からなる酸性水溶液中では、フリーフッ素(F⁻)、フッ素水素酸(HF)および各種アルミニウムのフルオロ錯体が存在し、その含有割合は、水溶液のpHの変化により変動する。

【0021】化成皮膜形成反応は界面近傍における〔HF〕濃度の低下によるものである。従って、化成性を高水準に維持し、かつ処理液の外観を透明に維持するためには、処理液中の〔HF〕濃度をコントロールする事が必要となる。

【0022】本発明においては、〔HF〕濃度は下記のようにして測定される。市販されているフッ化物イオン標準液を、市販されているpH・イオン強度調整液で希釈して、3水準のF⁻濃度、すなわちF⁻：1mg/リットル、F⁻：10mg/リットル、およびF⁻：100mg/リットル

リットルの標準液を調製し、所定温度に保温し、これを用いて、フッ素イオンメーターの測定値を校正する。

【0023】表面処理液のサンプルを所定温度に保温し、上記フッ素イオンメーターによって得られるF⁻濃度値をモル濃度に換算し、これをもって[F⁻]濃度とする。さらに処理液のpHを測定し、これから[H⁺]濃度を導き出す。この様にして、実験および計算により得られた[HF]濃度をg/リットル単位で表す。

$$H^+ + F^- = HF, \quad 10gK'' = 3.17$$

$$pH = 10g^{1/0} [H^+]$$

$$[HF] = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{10^{-3.17}} \cdots \textcircled{1}$$

【0024】本発明の表面処理組成物において、ジルコニウム化合物の濃度は、ジルコニウムに換算して0.05~0.5g/リットルであることが好ましく、りん酸化合物の濃度はPO₄³⁻イオンに換算して、0.005~0.4g/リットルであることが好ましく、また酸化剤の濃度は、0.01~5g/リットルであることが好ましい。

【0025】本発明の表面処理組成物において、りん酸化合物、ジルコニウム化合物、および酸化剤の濃度が、それぞれ前記下限値より低い場合は、処理液の化成皮膜形成性が不十分になり、十分な厚さを有する化成皮膜を形成できないという不都合を生ずることがあり、また、これらの濃度を前記上限値よりも高くしても、効果が飽和して、ただコストが高くなるという不都合を生ずることがある。

【0026】また、本発明の表面処理組成物において、フッ化水素供給源化合物の濃度が、HF(フッ化水素)に換算して0.0001g/リットル未満であると、ジルコニウム含有スラッジが発生しやすくなり、またそれが0.2g/リットルを超過すると、エッチング効果が過多になり、化成皮膜を形成することが困難になる。

【0027】本発明の表面処理方法においては、前記処理組成物を含む処理液をアルミニウム含有金属材料の処理すべき表面に接触させて、化成皮膜を形成し、これを水洗し乾燥する。この処理液と、金属材料表面との接触はスプレー法、又は浸漬法により連続一段操作、又は間欠多段操作により行われるが、合計接触時間は0.5~60秒間である。このような本発明方法においては、処理液の特定成分組成により、スラッジが装置に固着することを抑制することができ、操業安定性に優れ、高い処理効率を達成することができる。

【0028】本発明の表面処理液はりん酸イオンとジルコニウム化合物とフッ化物と酸化剤とを必須成分として含む酸性処理液である。この処理液中にりん酸イオンを含有させるには、りん酸、りん酸アンモニウム、およびりん酸アルカリ金属塩を使用することができる。これらの中でも、スラッジ抑制性を考慮すると、りん酸および

りん酸アンモニウムを用いることが好ましい。その含有量はりん酸(PO₄³⁻)イオンに換算して0.005~0.4g/リットルの範囲が好ましく、0.01~0.20g/リットルの範囲がより好ましい。りん酸イオン濃度が0.005g/リットル未満では、反応性が乏しく皮膜が充分に形成されにくい。またそれが0.4g/リットルを超えても効果は飽和し、却って処理液のコストが高くなり経済的に無駄である。

【0029】本発明の処理液にジルコニウム化合物を含

10 有させるには、ジルコニウムの水可溶性化合物、好ましくは水可溶性フルオロジルコニウム錯体、すなわちジルコニウムフッ化水素酸(H₂ZrF₆)、またはその塩類を使用することが最も望ましいが、ジルコニウムの酸化物、水酸化物、硝酸塩、りん酸塩を用いた場合でも、ジルコニウムを水可溶性のフルオロ錯体に変成し、沈殿生成を十分に防止できるだけの量のフッ化水素を供給するフッ化物を同時に添加すればよい。ジルコニウム化合物の含有量は、ジルコニウムに換算して、0.005~0.5g/リットルの範囲が好ましく、0.01~0.

20 1g/リットルの範囲がより好ましい。ジルコニウムの含有量が0.005g/リットル未満では皮膜が充分に形成されないことがあり、またそれが0.5g/リットルを超えても効果が飽和し、却ってコストが高くなり経済的に無駄である。

【0030】本発明の処理液中にフッ化水素[HF]を含有させるには、フッ化水素酸、又はフッ化アンモニウムを用いることが最も望ましい。[HF]の最適含有量は0.0001~0.2g/リットルの範囲内にあることが好ましく、0.01~0.1g/リットルの範囲がより好ましい。

【0031】本発明の処理液に含まれる酸化剤としては、過酸化水素、亜硝酸、オルガノパーオキサイド、およびそれらの塩類が挙げられるが、本発明方法により発生する廃水の処理容易性を考慮すると、過酸化水素を用いることが最も好ましい。酸化剤はジルコニウム皮膜の生成反応速度を促進させる働きを有している。酸化剤の含有量は0.01~5g/リットルの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは0.1~1.0g/リットルである。酸化剤濃度が0.01g/リットル未満では反応促進の効果が不十分になることがあり、またそれが5g/リットルを超えても問題ないが、効果が飽和し、却ってコストが高くなり経済的に無駄である。

【0032】処理液のpHは1.5~4.0に調整される。pHが1.5未満ではエッチング効果が過多になり化成皮膜を形成することが困難となり、またpH値が4.0を超えるとエッチング効果が過少となり、耐食性に優れた皮膜が形成されにくい。さらに好ましいpHの範囲は2.3~3.0である。pHは、りん酸、硝酸、塩酸、などの酸と水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリを使用することにより調整

する。好ましいpH調整用酸は、りん酸又は硝酸であり、アルカリとしてはアンモニウム系アルカリ化合物が用いられる。

【0033】なお、被処理アルミニウム含有金属材料表面より溶出した合金成分の銅やマンガン等の金属イオンにより処理液の安定性が著しく低下し、それによりスラッジが生成し、沈殿物が形成され、或はそれが装置などに固着する場合は、これらを防止するために、これらの成分をキレートし、安定化するために有機酸およびその塩、例えばグルコン酸や酢酸など、およびその塩を添加してもよい。

【0034】本発明に係る表面処理液において、ジルコニウム化合物、例えば水可溶性フルオロジルコニウム錯体とともに、チタンあるいはケイ素等の水可溶性フルオロ錯体を添加してもよい。

【0035】次に、本発明の表面処理方法の一例について説明する。アルミニウム含有金属材料に対し、例えば下記工程の処理が施される。

- ① 表面清浄：脱脂（酸系、アルカリ系、溶剤系のいずれでもよい）
- ② 水洗
- ③ 化成皮膜処理（本発明処理液による表面処理）
- ④ 水洗
- ⑤ 脱イオン水洗
- ⑥ 乾燥

【0036】本発明の表面処理液の処理温度には限定はなく、例えば室温～90℃の温度範囲で使用することができる。しかし処理液の安定性、作業性および生産性を勘案すれば、この処理液を25～50℃に加温して使用することが好ましい。処理時間についても特に制限はないが、例えば0.5～60秒であることが好ましく、より好ましくは5～30秒である。これが0.5秒未満では充分に反応せず、耐食性の優れた皮膜は形成されないことがあり、またそれが60秒を超えても処理効果が飽和し、性能の向上は認められないことがある。

【0037】

【実施例】本発明の表面処理液および表面処理方法を、下記実施例によりさらに説明する。下記実施例および比較例における供試材および性能評価テストは下記の通りである。

【0038】(1) 供試材

アルミニウム合金(A3004)の板材およびこれをDI加工して作ったアルミDI缶を酸性脱脂剤(商標:パルクリーン500、日本バーカライジング株式会社製)の加熱水溶液を用いて清浄にした後、表面処理に供した。

【0039】(2) 評価方法

表面処理液(1)

りん酸

フルオロジルコニウム酸

(a) 耐食性と皮膜の均一性

アルミニウムDI缶の耐食性および皮膜の均一性について、耐沸水黒変性によって評価した。耐沸水黒変性については、表面処理されたアルミニウムDI缶を、沸騰した水道水に30分間浸漬し、それによって発生するアルミニウムDI缶の凸部(液の流通が速い部分)と凹部(液の流速が遅い部分)の変色(黒変)の度合を目視により判定した。尚、凸部とは、実際のアルミニウムDI缶で言うリブ部、およびチャイム部に該当し、凹部とは、ドーム部に該当する。耐食性の評価は上記試験結果において「黒変なし」を“O”、「一部黒変」を“△”、「全面黒変」を“X”で示した。また、皮膜の均一性は、上記の各部位の耐沸水黒変性において、「各部位とも黒変なし」を“均一”、「片方黒変」を“不均一”として示した。

【0040】(b) 塗膜密着性

表面処理したアルミニウム合金材(A3004)の表面にエポキシ尿素系缶用塗料を塗膜厚5～7μmに塗装し、焼き付け乾燥を行った。この塗装板を折り曲げ試験機を用いて折り曲げ加工を施して試験板を作成し、この試験板についてセロハンテープによる剥離試験を行った。テスト結果において「剥離なし」を“O”、「剥離発生」を“X”で示した。

【0041】(c) 液の透明度

下記実施例、および比較例に使用した処理液を40℃に設定した恒温槽内に15日間放置し、その前後の液中のジルコニウム量を測定し、その差から沈殿物の有無を判定した。「沈殿なし」を“O”、「沈殿発生」を“X”で示した。

【0042】(d) スラッジ固着確認試験

下記実施例、および比較例に使用した処理液を、40℃に設定した小型スプレー装置によるスプレー処理に連続して16時間供した。その時に、装置ノズル部におけるスラッジ発生状況を目視により評価した。「スラッジ固着なし」を“O”、「スラッジ固着あり」を“X”で示した。

【0043】実施例1

清浄にしたアルミニウムDI缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(1)による20秒間のスプレー処理を施し、次に水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。尚、処理液を人工的に老化させるためのアルミニウム供給源として硝酸アルミニウムを使用した。

【0044】

P O、イオンとして30ppm

Zrとして30ppm

過酸化水素

H₂O₂ として 100 ppm

硝酸アルミニウム

Al として 100 ppm

pH : 3.0 (アンモニア水で調整)

[HF] : 11 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0045】実施例2

清浄にしたアルミニウムD1缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(2)により40秒間のスプレー処理を施し、

表面処理液(2)

りん酸

PO₄ イオンとして 20 ppm

フルオロジルコニウム酸

Zr として 10 ppm

過酸化水素

H₂O₂ として 300 ppm

硝酸アルミニウム

Al として 50 ppm

pH : 2.7 (アンモニア水で調整)

[HF] : 9 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0047】実施例3

清浄にしたアルミニウムD1缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(3)により15秒間のスプレー処理を施し、

表面処理液(3)

りん酸

PO₄ イオンとして 40 ppm

フルオロジルコニウム酸

Zr として 40 ppm

過酸化水素

H₂O₂ として 200 ppm

硝酸アルミニウム

Al として 200 ppm

pH : 2.3 (アンモニア水で調整)

[HF] : 15 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0049】実施例4

清浄にしたアルミニウムD1缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、30℃に加温された表面処理液(4)により10秒間の浸漬処理を施し、水道

表面処理液(4)

りん酸

PO₄ イオンとして 150 ppm

フルオロジルコニウム酸

Zr として 100 ppm

過酸化水素

H₂O₂ として 400 ppm

硝酸アルミニウム

Al として 300 ppm

pH : 2.5 (アンモニア水で調整)

[HF] : 70 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0051】実施例5

清浄にしたアルミニウムD1缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、30℃に加温された表面処理液(5)により5秒間のスプレー処理を施し、水

表面処理液(5)

りん酸

PO₄ イオンとして 400 ppm

フルオロジルコニウム酸アンモニウム

Zr として 200 ppm

過酸化水素

H₂O₂ として 500 ppm

硝酸アルミニウム

Al として 500 ppm

水道水で水洗し、さらに10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0046】

水道水で水洗し、さらに、脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0048】

水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0050】

水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0052】

水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

pH : 2. 5 (アンモニア水で調整)

[HF] : 10.0 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0053】実施例6

清浄にしたアルミニウムD1缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(6)により15秒間のスプレー処理を施し、

表面処理液(6)

りん酸

酸化ジルコニウム

過酸化水素

硝酸アルミニウム

pH : 2. 3 (アンモニア水で調整)

[HF] : 13 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0055】実施例7

清浄にしたアルミニウムD1缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(7)により15秒間のスプレー処理を施し、

表面処理液(7)

りん酸

酸化ジルコニウム

過酸化水素

硝酸アルミニウム

pH : 3. 5 (アンモニア水で調整)

[HF] : 7 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0057】比較例1

清浄にしたアルミニウムD1缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(8)により10秒間のスプレー処理を施し、

表面処理液(8) (酸化剤なし)

りん酸

フルオロジルコニウム酸

硝酸アルミニウム

pH : 3. 0 (アンモニア水で調整)

[HF] : 15 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0059】比較例2

清浄にしたアルミニウムD1缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、50℃に加温された表面処理液(9)により10秒間のスプレー処理を施し、

表面処理液(9) (ジルコニウム化合物なし)

りん酸

PO₄ イオンとして 50 ppm

フッ化水素酸

F として 220 ppm

過酸化水素

H₂O₂ として 500 ppm

硝酸アルミニウム

A1 として 100 ppm

pH : 2. 5 (アンモニア水で調整)

[HF] : 10 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0054】

PO₄ イオンとして 50 ppm

Zr として 30 ppm

H₂O₂ として 200 ppm

A1 として 200 ppm

水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0056】

PO₄ イオンとして 50 ppm

Zr として 30 ppm

H₂O₂ として 200 ppm

A1 として 100 ppm

水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0058】

PO₄ イオンとして 30 ppm

Zr として 30 ppm

A1 として 200 ppm

水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0060】

50 【0061】比較例3

清浄にしたアルミニウムD I 缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、35℃に加温された表面処理液(10)により20秒間のスプレー処理を施し、水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー

表面処理液(10)

フルオロジルコニウム酸
過酸化水素
硝酸アルミニウム
pH: 3.0 (アンモニア水で調整)
[HF]: 50 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0063】比較例4

清浄にしたアルミニウムD I 缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(11)により15秒間のスプレー処理を施

表面処理液(11)

りん酸
フルオロジルコニウム酸
過酸化水素
硝酸アルミニウム
pH: 2.7 (アンモニア水で調整)
[HF]: 0.05 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0065】比較例5

清浄にしたアルミニウムD I 缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(12)により10秒間のスプレー処理を施

表面処理液(12)

りん酸
酸化ジルコニウム
過酸化水素
硝酸アルミニウム
pH: 2.8 (アンモニア水で調整)
[HF]: 0.01 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0067】比較例6

清浄にしたアルミニウムD I 缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(13)による15秒間のスプレー処理を施

表面処理液(13)

りん酸
フルオロジルコニウム酸
硝酸アルミニウム
pH: 3.0 (アンモニア水で調整)
[HF]: 15 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【0069】比較例7

清浄にしたアルミニウムD I 缶およびアルミニウム合金の板材に対し、下記組成を有し、40℃に加温された表面処理液(14)により30秒間のスプレー処理を施

レー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0062】

Zrとして40 ppm
H₂O₂として500 ppm
Alとして200 ppm

し、水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0064】

PO₄イオンとして50 ppm
Zrとして50 ppm
H₂O₂として300 ppm
Alとして200 ppm

し、水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0066】

PO₄イオンとして40 ppm
Zrとして40 ppm
H₂O₂として300 ppm
Alとして200 ppm

し、次に水道水で水洗し、さらに脱イオン水で10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0068】

PO₄イオンとして40 ppm
Zrとして40 ppm
Alとして300 ppm

し、水道水で水洗し、さらに10秒間スプレー洗浄した後、熱風乾燥炉内で乾燥した。この供試材の耐食性、皮膜の均一性および塗膜密着性を評価した。

【0070】

表面処理液 (14)

りん酸 PO₄ イオンとして 100 ppm
 フルオロジルコニウム酸 Zr として 100 ppm
 硝酸アルミニウム Al として 300 ppm
 pH : 3.0 (アンモニア水で調整)
 [HF] : 20 ppm (フッ化水素酸により調整)

テスト結果を表1に示す。

【表1】

【0071】

	耐食性と均一性			塗膜密着性評価	液の透明度	スラッジ固着抑制性
	凸部	凹部	均一性			
実施例 1	○	○	均一	○	○	○
実施例 2	○	○	均一	○	○	○
実施例 3	○	○	均一	○	○	○
実施例 4	○	○	均一	○	○	○
実施例 5	○	○	均一	○	○	○
実施例 6	○	○	均一	○	○	○
実施例 7	○	○	均一	○	○	○
比較例 1	×	×	-	○	○	○
比較例 2	×	×	-	○	○	○
比較例 3	×	×	-	○	○	○
比較例 4	○	○	均一	○	×	×
比較例 5	×	△	不均一	○	×	×
比較例 6	×	○	不均一	○	○	○
比較例 7	△	○	不均一	×	○	○

【0072】表1の結果より明らかのように本発明の表面処理液および表面処理方法を用いた実施例1～7においては、得られた化成皮膜の耐食性、および塗膜密着性はともに優れており、化成皮膜の均一性に優れ、また表面処理液も透明に維持され、さらにスラッジ固着が十分に抑制されたことがわかる。一方、本発明以外の表面処理液を用いた比較例1～5においては、上記耐食性、塗膜密着性、化成皮膜の均一性、処理液の透明性、およびスラッジ固着抑制性のすべてを満足したものはなく、総

30 合的に性能が不十分であった。

【0073】

【発明の効果】本発明に係る表面処理組成物および表面処理方法は、塗装前のアルミニウム含有金属材料の表面に、優れた耐食性と塗膜密着性とを付与し、化成皮膜の均一性、処理液の透明性、およびスラッジ固着抑制性が高いという優れた効果を示すものである。従って、本発明のアルミニウム含有金属材料表面処理液および表面処理方法は、ともに実用上極めて有用なものである。